

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-184718

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl.

G02B 6/12

C08G 73/10

G02B 6/13

(21)Application number : 06-328729

(71)Applicant : HOECHST JAPAN LTD

(22)Date of filing : 28.12.1994

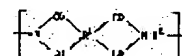
(72)Inventor : OKANIWA KO

## (54) OPTICAL WAVEGUIDE ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

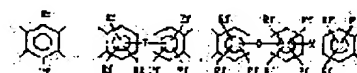
### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form the excellent optical waveguide which has a little light loss by using specific polyimide, obtained from tetracarboxylic acid or its derivative and diamine acid, as a constituent element of the optical waveguide.

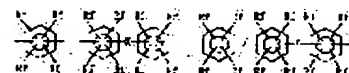
**CONSTITUTION:** A waveguide layer contains photosensitive fluorine-containing polyimide having  $\geq 1$  kind of repetitive unit shown by a formula I. In the formula, R1 is anyone of groups expressed by a formula II, R2 anyone of groups expressed by a formula III, X anyone of groups expressed by a formula IV, and Rf, R'f, and R''f some of groups expressed by a formula 5. The photosensitive fluorine-containing polyimide having repetitive units shown by the formula I can contain  $\geq 2$  different kinds of the formulas II and III in R1 and/or R2 as the repetitive units.



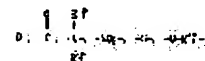
I



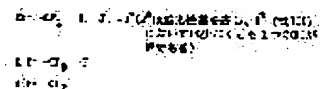
II



III



IV



V

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-184718

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/12				
C 0 8 G 73/10	NT F			
G 0 2 B 6/13				
			G 0 2 B 6/ 12	N M
			審査請求 未請求 請求項の数4	O L (全 9 頁)
(21) 出願番号	特願平6-328729		(71) 出願人	000113137 ヘキストジャパン株式会社 東京都港区赤坂8丁目10番16号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月28日		(72) 発明者	岡庭 香 埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストジ ャパン株式会社先端材料技術研究所内
			(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54) 【発明の名称】 光導波路素子およびその製造方法

(57) 【要約】

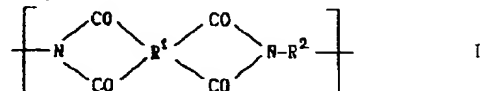
【構成】 光導波路素子の導波層、クラッド層、接着性増強層の材料として特定の含フッ素ポリイミドを使用する。

【効果】 石英系導波路ではできない光導波路素子作製プロセスの簡単化、低コスト化、フレキシブル化を図ることができ、従来のプラスチック系導波路では達成できなかった単一モード性、1.3ミクロン帯の低損失化、高耐湿性化が可能である。

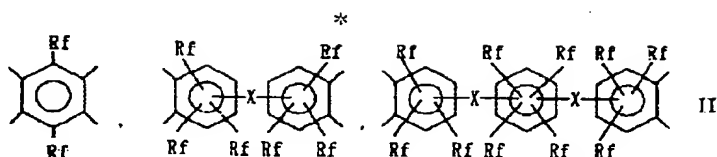
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導波層が下記一般式 I

【化 1】

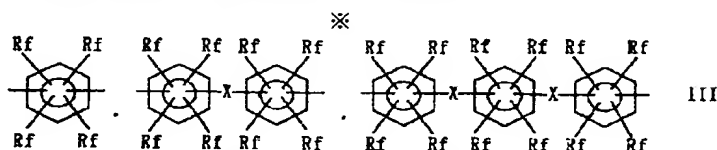
\* (式中、R<sup>1</sup>は下記式II

【化 2】

で表される基のうちいずれかの基であり、R<sup>2</sup>は下記式I

※【化 3】

II



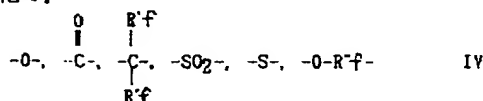
で表される基のうちいずれかの基であり、Xは独立して

20 ★で表される基のうちいずれかの基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup> f

下記式IV

およびR<sup>2</sup> fはそれぞれ独立して下記式V

【化 4】



【化 5】

★  
Rf = -CF<sub>3</sub>, -H, -F, -R<sup>2</sup> (R<sup>2</sup>は感光性基を表し、R<sup>2</sup> (式III) においては少なくとも1つのRfが R<sup>2</sup>である)

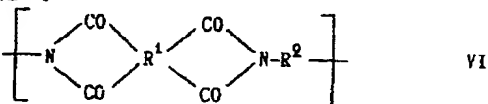
R<sup>1</sup> f = -CF<sub>3</sub>, -FR<sup>2</sup> f = -CF<sub>2</sub>-

V

で表される基のうちいずれかの基である) で表される繰り返し単位を1種またはそれ以上有する感光性含フッ素ポリイミドを含むことを特徴とする光導波路素子。

【請求項 2】 クラッド層が下記一般式VI

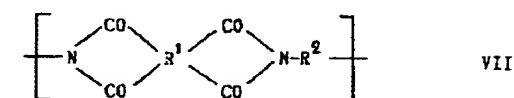
【化 6】



(式中、R<sup>1</sup>は前記式IIと同じ意味を表し、R<sup>2</sup>は前記式IIIと同じ意味を表し(ただし、R<sup>2</sup>においてどのR<sup>1</sup>も感光性基R<sup>2</sup>でない場合を含む)、Xは前記式IVと同じ意味を表し、並びにR<sup>1</sup> f、R<sup>1</sup> fおよびR<sup>2</sup> fは前記式Vと同じ意味を表す) で表される繰り返し単位を1種またはそれ以上有する含フッ素ポリイミドを含むことを特徴とする光導波路素子。

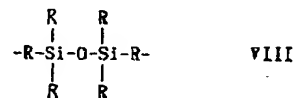
【請求項 3】 接着性増強層が下記一般式VII

【化 7】



(式中、R<sup>1</sup>は前記式IIと同じ意味を表し、各繰り返し単位のR<sup>2</sup>のうち一部は下記式VIII

【化 8】



(式中、Rは独立してアルキル基を表す) で表される基であり、他のR<sup>2</sup>は前記式IIIと同じ意味を表す(この場合、Xは前記式IVと同じ意味を表し、並びにR<sup>1</sup> f、R<sup>1</sup> fおよびR<sup>2</sup> fは前記式Vと同じ意味を表すが、R<sup>2</sup>においてどのR<sup>1</sup>も感光性基R<sup>2</sup>でない場合を含む) で表される繰り返し単位を1種またはそれ以上有するシロキサン変性含フッ素ポリイミドを含むことを特徴とする

光導波路素子。

【請求項4】 請求項1に記載の一般式1で表される感光性含フッ素ポリイミドの感光性基と反応しうる低分子量の添加剤を、このポリマー溶液中に溶解し、これを適当な基板上に施用し、溶媒を蒸発させ、導波路パターンのあるフォトリソマスクを通して露光し、未露光の部分の添加剤を熱によって除去することにより、露光部分と未露光部分との屈折率差を生じさせ、導波チャネルを形成することを特徴とする光導波路素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高性能な光導波路素子を安価に作製しうる材料および当該光導波路素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年急速に関心の高まりつつある光通信において、重要な光部品として光分岐結合器（光カプラ）、光合分波器、光アイソレータ、光ファイバーアンプ等があるが、このうち光カプラ、光合分波器はこれまで石英系光ファイバーの熱融着型が主流であった。ところが、特に光カプラの場合には熱融着型が基本的に1入力2出力（1X2カプラ）であるため、出力ポートの数が増えれば、1X2カプラを多数接続しなければならない。このため、歩留りがきわめて悪いばかりでなく、カプラ自身の大きさが大きくなるという不都合がある。通信システムをできるだけ小さくしたいという要請において、単なる分岐を担うカプラが大きいのは致命的である。そこで、出力ポート数を増やしても素子自体が大きくなり導波路型カプラが有望視されている。現在までに最も高性能で信頼性の高い受動型光導波路素子はガラス導波路である。これにはコーニングをはじめとするイオン交換法とNTTをはじめとする火災堆積法があるが、どちらの手法も導波路作製プロセスが複雑で数多くの段階を経なければならず、また1000℃以上の高温のプロセスを含む。このため素子自体が高価になり、広く普及することに対して障害となっている。また将来の技術としてコンピュータ内の光配線があるが、ガラス導波路では柔軟性がないためこの応用は困難である。

【0003】 このような理由から、ポリマー材料による光導波路作製の検討も数多くなされている。ところが、ポリマー材料を光導波路素子に应用するためには幾つかの困難な点がある。そのひとつとしては、有機物特有のC-H伸縮振動の高調波が光通信で使用する近赤外領域（1.2-1.6μm）に吸収をもち、光損失が大きいたことが挙げられる。この点を解決するためによく知られた光学ポリマーであるPMMA（ポリメチルメタクリレート）やPS（ポリスチレン）の水素を重水素やフッ素で置換することが試みられているが、光学的にも耐熱性の点からも問題がある。ポリイミド樹脂は、最も耐熱性にすぐれており、これまでに光導波路素子への応用が

検討されている。ところで、通常のポリイミド樹脂は屈折率が高く、これを導波路材料として用いた時には、石英の光ファイバーの屈折率と大きく違い、このことが光ファイバー、導波路間の光結合損失を大きくする原因となっている。また、一般にポリイミド樹脂は吸湿しやすく素子の性能劣化を引き起こしやすい。さらに、膜にした時の複屈折性が大きく、偏光依存性をもった導波路素子となってしまう。

【0004】 これらポリマーの問題点を克服すべく、含フッ素ポリイミドの導波路への応用が検討されている（例えば、特開平2-281037号公報、特開平4-8734号公報、特開平4-9807号公報、特開平5-164929号公報および特開平6-51146号公報等を参照）。ポリイミドにフッ素を導入することは、高耐熱性を保ったまま、光通信で用いられる波長帯における吸収損失を低減することのほか、低屈折率化、低吸湿性化に対して有効であり、ポリマー光導波路素子の最も有望な手段といえる。しかしながら、これらの方法では、いずれも導波路パターンのレリーフ構造をつくるのに通常のリソグラフィーの手法を用いているため、導波路作製プロセスのステップ数が多くなり、製造コストや歩留りに影響する。

【0005】 製造プロセスの簡便性を考慮に入れた含フッ素ポリイミド導波路については、特開平4-328127号公報に開示されている。同公報には、含フッ素ポリイミド前駆体であるポリイミド酸に感光性基をエステル結合させた感光性含フッ素化ポリイミド前駆体が記載されている。この材料で考えうる導波路作製プロセスは、まずこのポリイミド前駆体を基板上に膜状に施用し、溶媒を蒸発させ、導波路パターンのあるフォトリソマスクを通して露光し、未露光の部分を適当な溶媒で現像し、残ったレリーフ構造を高温で熱し、イミド化し固定する。ところが、このイミド化の際に感光性基からなるアルコールが遊離し、出来上がったレリーフ構造が収縮する。このことは特にY分岐などの微細な構造に対して致命的な欠陥を与える。

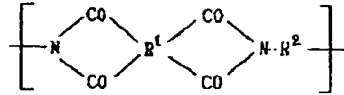
【0006】

【発明が解決しようとする課題】 以上の従来技術の問題点を解決すべく、本発明者らは光導波路の適用を目指して種々のポリイミドを合成して適用性を検討した結果、テトラカルボン酸またはその誘導体とジアミンとから得られる特定のポリイミドを光導波路の構成要素として用いることによって光損失の少ない良好な光導波路が形成できることを見いだした。本発明はこの知見に基づいて完成したものである。一般に、導波路はコア部分に屈折率の高い導波層を設け、そのまわりにクラッド層を設けることによって形成され、必要に応じて接着性増強層を設けるが、本発明はこれらの各層に好適な材料に関するものである。

【0007】 すなわち、本発明の第1の態様は、導波層

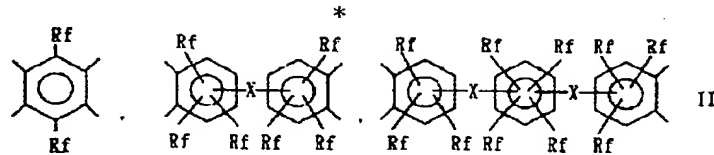
が下記一般式 I

【化 9】



\* (式中、R<sup>1</sup>は下記式II

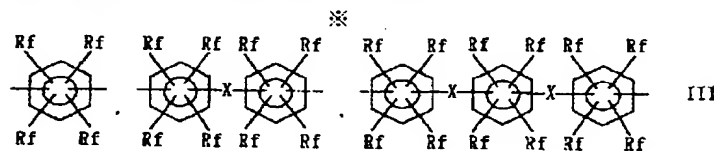
【化 10】



で表される基のうちいずれかの基であり、R<sup>2</sup>は下記式I

※【化 11】

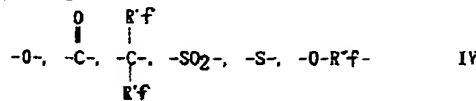
II



で表される基のうちいずれかの基であり、Xは独立して  
下記式IV

★で表される基のうちいずれかの基であり、Rf、R<sup>1</sup>、  
20 およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して下記式V

【化 12】



【化 13】

Rf = -CF<sub>3</sub>, -H, -P, -R<sup>\*</sup> (R<sup>\*</sup>は感光性基を表し、R<sup>2</sup> (式III)  
においては少なくとも1つのRfが  
R<sup>\*</sup>である)

R<sup>1</sup>f = -CF<sub>3</sub>, -F

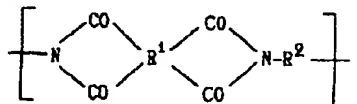
R<sup>2</sup>f = -CF<sub>2</sub>-

V

で表される基のうちいずれかの基である) で表される繰  
り返し単位を1種またはそれ以上有する感光性含フッ素  
ポリイミドを含むことを特徴とする光導波路素子に關する。  
前記一般式Iで表される繰り返し単位を有する感光  
性含フッ素ポリイミドにおいて該繰り返し単位のR<sup>1</sup>お  
よび/またはR<sup>2</sup>はそれぞれ式II、式IIIの異なる2種類  
以上を含むことができる。

【0008】本発明の第2の態様は、クラッド層が下記  
一般式VI

【化 14】



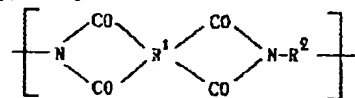
(式中、R<sup>1</sup>は前記式IIと同じ意味を表し、R<sup>2</sup>は前記式  
IIIと同じ意味を表し(ただし、R<sup>2</sup>においてどのR<sup>1</sup>も  
感光性基R<sup>\*</sup>でない場合を含む)、Xは前記式IVと同じ  
意味を表し、並びにRf、R<sup>1</sup>fおよびR<sup>2</sup>fは前記式  
Vと同じ意味を表す) で表される繰り返し単位を1種ま

たはそれ以上有する含フッ素ポリイミド前駆体を用いる  
ことを特徴とする光導波路素子に關する。前記一般式VI  
で表される繰り返し単位を有する感光性含フッ素ポリイ  
ミドにおいて該繰り返し単位のR<sup>1</sup>および/またはR<sup>2</sup>は  
それぞれ式II、式IIIの異なる2種類以上を含むことがで  
きる。

【0009】本発明の第3の態様は、接着性増強層が下  
記一般式VII

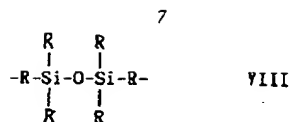
40

【化 15】



(式中、R<sup>1</sup>は前記式IIと同じ意味を表し、各繰り返し  
単位のR<sup>2</sup>のうち一部は下記式VIII

【化 16】



(式中、Rはアルキル基を表す)で表される基であり、他のR<sup>2</sup>は前記式IIIと同じ意味を表す(この場合、Xは前記式IVと同じ意味を表し、並びにR<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>およびR<sup>1</sup>は前記式Vと同じ意味を表すが、R<sup>2</sup>においてどのR<sup>1</sup>も感光性基R<sup>0</sup>でない場合を含む)で表される繰り返し単位を1種またはそれ以上有するシロキサン変性含フッ素ポリイミドを含むことを特徴とする光導波路素子に関する。前記一般式VIIで表される繰り返し単位を有する感光性含フッ素ポリイミドにおいて該繰り返し単位のR<sup>1</sup>および/またはR<sup>2</sup>はそれぞれ式II、式IIIの異なる2種類以上を含むことができる。

【0010】本発明の第4の態様は、前記一般式Iで表される繰り返し単位を1種またはそれ以上有する感光性含フッ素ポリイミドの感光性基と反応しうる低分子量の添加剤を、このポリマー溶液中に溶解し、これを適当な基板上に施し、溶媒を蒸発させ、導波路パターンのあるフォトマスクを通して露光し、未露光の部分の添加剤を熱によって除去することにより、露光部分と未露光部分との屈折率差を生じさせ、導波チャネルを形成することを特徴とする光導波路素子の製造方法に関する。

【0011】一般式I、VIおよびVIIにおいて、R<sup>1</sup>および/またはR<sup>2</sup>が表わす基においてR<sup>1</sup>がR<sup>0</sup>である場合、R<sup>0</sup>は感光性基を意味する。R<sup>0</sup>の具体例としては、アクリロイル基、シンナモイル基、シンナミリデン基、カルコン残基、イソクマリン残基、2,5-ジメトキシスチルベン残基、スチリルピリジウム残基、チミン残基、α-フェニルマレイミド基、アントラセン残基、2-ピロン残基、o-ナフトキノンジアジド残基、o-ナフトキノンジアジドスルホン酸基を挙げることができる。また、光酸発生剤の存在下ではグリシジル基もR<sup>0</sup>とみなすことが可能である。

【0012】特に好ましいR<sup>1</sup>の例としては、2,2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン残基、2,2-ビス(4-(4'-フェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン残基などを挙げることができる。

【0013】特に好ましいR<sup>2</sup>の例としては、2,2-ビスフェニルヘキサフルオロプロパン残基、2,2-ビス(4-(4'-フェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン残基などを挙げることができる。

【0014】一般式VIIにおける式VIIで表される基の置換基Rはアルキル基を意味しそれぞれのRは同一でも異なってもよい。好ましいRの例としては、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピル基、イソプロピル基等を挙げることができ、特に好ましい基はメチル基である。

【0015】本発明で用いる一般式I、VIまたはVIIで

8

表される繰り返し単位を有するポリマーにおいて、繰り返し単位を構成する要素であるR<sup>1</sup>はすべて同一であってもよく、または式IIの異なる2種類以上の基を含んでもよい。同様に、R<sup>2</sup>はすべて同一であってもよく、または式IIIの異なる2種類以上の基を含んでもよい。また、これらの一般式で表される繰り返し単位を有するポリマーの分子量は特に限定されない。一般式VIIで表される繰り返し単位を有するポリマーにおいて、R<sup>2</sup>は一部が式VIIIで表される基であり、残りは式Iで表される基からなるが、両者の割合は特に限定されず任意の比率のポリマーを利用することができる。

【0016】前記一般式I、VIおよびVIIの含フッ素ポリイミドやそれらの前駆体を製造する時に使用するテトラカルボン酸またはその誘導体としては、分子内のアルキル基、フェニル環等の炭素に結合する1価元素をフッ素またはパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものであってもよい。

【0017】テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げる。(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(ヘプタフルオロプロピル)ピロメリット酸、ペンタフルオロエチルピロメリット酸、ビス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェノキシ)ピロメリット酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2,3,3',4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,6,7-テトラカルボキシナフタレン、1,4,5,7-テトラカルボキシナフタレン、1,4,5,6-テトラカルボキシナフタレン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニル、2,2',5,5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニル、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、5,5'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ]ベンゼン、ビス[(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ](トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシ

フェノキシ) テトラキス (トリフルオロメチル) ベンゼン、3, 4, 9, 10-テトラカルボキシベリレン、2, 2-ビス {4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス {4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ } ビフェニル、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ } ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ } ジフェニルエーテル、ビス (ジカルボキシフェノキシ) ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) テトラメチルジシロキサン、ジフルオロピロメリット酸、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) オクタフルオロビフェニルなどである。

【0018】ジアミンとしては、例えば次のものが挙げられる。m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、2, 4-ジアミノデレン、4- (1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデカノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H-パーフルオロ-1-ブタノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H-パーフルオロ-1-ヘプタノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H-パーフルオロ-1-オクタノキシ) 1, 3-ジアミノベンゼン、4-ペンタフルオロフェノキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、4- (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (4-フルオロフェノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ヘキサノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ドデカノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノペンゾトリフルオライド、ビス (トリフルオロメチル) フェニレンジアミン、ジアミノテトラ (トリフルオロメチル) ベンゼン、ジアミノ (ペンタフルオロエチル) ベンゼン、2, 5-ジアミノ (パーフルオロヘキシル) ベンゼン、2, 5-ジアミノ (パーフルオロブチル) ベンゼン、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジメトキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3'-ジアセチルベンジジン、2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、オクタフルオロベンジジン、3, 3'-ビス (トリ

フルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス (p-アミノフェニル) プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス (アニリノ) エタン、2, 2-ビス (p-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス (アニリノ) オクタフルオロブタン、1, 5-ビス (アニリノ) デカフルオロペンタン、1, 7-ビス (アニリノ) テトラデカフルオロヘプタン、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラキス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノペンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-p-テルフェニル、1, 4-ビス (p-アミノフェニル) ベンゼン、p-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) テトラキス (トリフルオロメチル) ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-p-クオオターフェニル、4, 4'-ビス (p-アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2-ビス {4- (p-アミノフェノキシ) フェニル} プロパン、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ジフェニル) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロブタン、2, 2-ビス {4- (2-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ジメチルフェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル} ヘキサフルオロブタン、4, 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス (3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス {4- (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロブタン、ビス { (トリフルオロメチル) アミノフェノキシ } ビフェニル、ビス { (トリフルオロメチル) アミノフェノキシ } フェニル} ヘキサフルオロプロパン、ジアミノアントラキノン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、ビス



11

〔2-〔(アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロイソプロピル〕ベンゼン、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルフィド、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、1, 3-ジアミノテトラフルオロベンゼン、1, 4-ジアミノテトラフルオロベンゼン、4, 4'-ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル等がある。

【0019】あとで述べるように、感光性基を導入する際にはこれらがOH基で置換されたものが必要となる。

【0020】本発明に使用する含フッ素ポリイミドの前駆体である含フッ素ポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンとテトラカルボン酸またはその誘導体とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸またはその誘導体を混合して用いる場合がある。その場合は、複数または単一のジアミンのモル数の合計と複数または単一のテトラカルボン酸またはその誘導体のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。

【0021】本発明に使用する感光性含フッ素ポリイミドの前駆体である含フッ素ポリイミドは、まず、含フッ素ポリアミド酸を上記溶媒中で反応させたあと、m-キシレンなどを加えて加熱し、共沸により脱水、イミド化反応させる。このあとで感光性基を導入する。

【0022】感光性基を導入する方法は通常の方法で良い。そのひとつの例として、あらかじめ上記テトラカルボン酸あるいはその誘導体およびジアミンのうちのどちらか一方または両方にあらかじめOH基を持つモノマーを用い、このOH基を塩化シナモイル、塩化アクリロイル等の酸クロライドと反応させる方法がある。この感光性基導入に際しては主鎖の重合後、ポリマーとなつてから行なってもよい。

【0023】本発明においては、本発明の導波層、クラッド層、接着性増強層を合わせて用いる光導波路素子がとくに好ましく、以下にその製法を示すが、それぞれ通常用いられる他の導波層、クラッド層、接着性増強層組み合わせて用いることももちろん可能である。

【0024】シロキサン変性含フッ素ポリイミド前駆体をガラス、シリコンなどの無機基板上に塗布し、通常の方法でイミド化して、前記一般式VIIで表される繰り返し単位を1種またはそれ以上有するシロキサン変性含フッ素ポリイミドとし、接着性増強層を製造する。これは一般にフッ素の含有量が多くなると無機材との密着性がきわめて悪くなるため、そのような欠点を改良するため

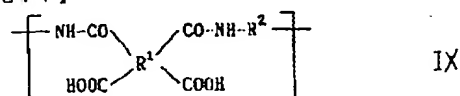
12

のものである。ただし、市販のポリイミドフィルム、ポリカーボネート板等の有機材料を基板とした場合は、このシロキサン変性フッ素化ポリイミド前駆体を接着性増強層として用いる必要はない。

【0025】上記シロキサン変性含フッ素ポリイミド前駆体は、下記式IXで表される繰り返し単位を1種またはそれ以上有する。

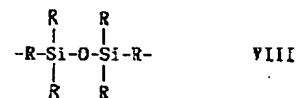
【0026】

【化17】



(式中、R<sup>1</sup>は前記式IIと同じ意味を表し、各繰り返し単位のR<sup>2</sup>のうち一部は下記式VIII

【化18】



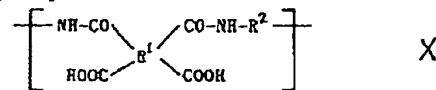
(式中、Rは独立してアルキル基を表す)で表される基であり、他のR<sup>2</sup>は前記式IIIと同じ意味を表す(この場合、Xは前記式IVと同じ意味を表し、並びにR<sup>f</sup>、R'<sup>f</sup>およびR''<sup>f</sup>は前記式Vと同じ意味を表すが、R<sup>2</sup>においてどのR<sup>f</sup>も感光性基R<sup>0</sup>でない場合を含む)。

含フッ素ポリイミド前駆体を上記接着性増強層または有機基板上に塗布し、200℃以上に加熱してイミド化して、前記一般式VIで表される繰り返し単位を1種またはそれ以上有する含フッ素ポリイミドとし、クラッド層を製造する。

【0027】上記含フッ素ポリイミド前駆体は下記式Xで表される繰り返し単位を1種またはそれ以上有する。

【0028】

【化19】



(式中、R<sup>1</sup>は前記式IIと同じ意味を表し、R<sup>2</sup>は前記式IIIと同じ意味を表し(ただし、R<sup>2</sup>においてどのR<sup>f</sup>も感光性基R<sup>0</sup>でない場合を含む)、Xは前記式IVと同じ意味を表し、並びにR<sup>f</sup>、R'<sup>f</sup>およびR''<sup>f</sup>は前記式Vと同じ意味を表す)。

【0029】さらに、この上に感光性フッ素化ポリイミドを塗布し、露光して露光部分と未露光部分との間に屈折率差を生じさせる。このとき、このポリマー溶液にはあらかじめ屈折率差を生じさせるための低分子量の添加剤を加えておき、露光後に加熱によりこの添加剤を蒸発させる。

【0030】さらに、得られた導波チャネル上にさらに

前記の含フッ素ポリイミド前駆体を塗布し、加熱によりイミド化し、上記クラッド層を設けることができる。

【0031】なお、屈折率差を生じさせるために使用する低分子量の添加剤には、架橋剤として用いられるビニルモノマー（例えば、スチレン、ビニルトルエン）、アクリル化合物（例えば、アクリル酸、2-エチルヘキシルアクリレート）、メタクリル化合物（例えば、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート）；光重合開始剤として用いられるベンジルジメチルケタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオール-2-（O-エトキシカルボニル）オキシム、ベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイソプロピルエーテル；増感剤として用いられるビス（4-ジメチルアミノフェニル）ケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン；光架橋剤として用いられる4, 4'-ジアジドカルボン、1, 3-ビス（4'-アジドベンザル）アセトン、2, 6-ビス（4'-アジドベンザル）シクロヘキサノン、2, 6-ビス（4'-アジドベンザル）-4-メチルシクロヘキサノン、2, 6-ビス（4'-アジドベンザル）メチルシクロヘキサノン-2, 2'-ジスルホン酸ナトリウム塩等が含まれる。ここで用いる低分子量の添加剤として、一般に主剤である感光性フッ素化ポリイミドの電子吸収と比較して、これが短波長にある添加剤を用いれば露光部分の屈折率は未露光部分よりも低くなり、長波長にある添加剤を用いれば逆に露光部分の方が高い屈折率となる。このように制御したうち高屈折率となる部分を導波チャネルとすればよい。具体的な例として、添加剤をメチルメタクリレートとすれば、露光部分は未露光部分より屈折率が低くなり、ベンジルを用いれば高くなる。ただし、電子吸収波長からこの制御性を判断するのはあくまでも一般的な指針であり、現実的には、実験によりこれを確認することが必要となる。これは、主剤、添加剤ともに屈折率の複雑な波長分散をもっているため、さらには、光反応により起こるのは、添加剤の主剤に対する付加反応のみならず、架橋反応等も同時に起こる可能性があり、このことにおいても複雑だからである。

#### 【0032】

【実施例】以下いくつかの実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。なお、種々のポリイミドの組み合わせにより、また種々の光導波路構造により数限りない本発明のポリイミド系導波路が得られることは明らかであるから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、光伝搬損失は作製した光導波路に波長1.3μmの光を通してカットバック法で測定した。

【0033】また、導波路射出端面からの光を対物レンズでCCDカメラに集光し、Photon社製ビームクランプモデル6100により出射ビームパターンを解析した。

#### 【0034】

【実施例1】ジメチルアセトアミド（DMAc）500ml中に窒素雰囲気下で、2, 2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]ヘキサフルオロプロパンを41.44g、東芝シリコン社製、TSL9386を、16.04g溶解させた。充分溶解したのち、ヘキサフルオロイソプロピリデン-2, 2-ビス（無水フタル酸）（6FDA）44.4gを粉末のまま加えた。この溶液を室温で窒素雰囲気下で3日間攪拌したのち、0.2ミクロンのフィルターに通した。これを溶液Aとする。

#### 【0035】

【実施例2】DMAc400ml中に窒素雰囲気下で2, 2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]ヘキサフルオロプロパンを43.7g溶解させた。充分溶解させたのち、6FDA56.4gを粉末のまま加えた。この溶液を室温窒素雰囲気下で3日間攪拌させたのち、0.2ミクロンのフィルターに通した。これを溶液Bとする。

#### 【0036】

【実施例3】N-メチルピロリドン（NMP）1l中に窒素雰囲気下で2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン25.3g、2, 2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]ヘキサフルオロプロパン35.92gを溶解させた。充分溶解させたのち、6FDA61.58gを粉末のまま加えた。この溶液を室温窒素雰囲気下で3日間攪拌させた。さらにこの溶液にm-キシレンを250ml加え、150℃に加熱、弱い減圧下にて、共沸による脱水化（イミド化）を反応させた。留去回収した共沸混合物の水相が理論量となるまで（約4時間）この操作を続けたのち、得られたポリマー溶液を水に滴下させ、再沈させた。沈殿物を回収し、充分乾燥させたのち、テトラヒドロキシフラン（TMF）500mlに溶解させた。この溶液にトリエチルアミン27.97gを加え、これに塩化アクリル10wt% THF溶液を徐々に滴下した。滴下しおえたあと2日間攪拌を続ける。これを水に再沈し、沈殿物を回収、乾燥、THFに溶解し、再び水に再沈、この操作を3回繰り返す。ポリマーを充分乾燥させたのち、シクロヘキサノンに溶解し、30wt%溶液とする。これに、ポリマー100gに対して、ベンジル23.23gミビラースケトン1gを加える。これを0.2ミクロンフィルターに通し、これを溶液Cとする。

#### 【0037】

【実施例4】実施例2と同様の方法で得たポリアミク酸溶液を、水にて再沈、沈殿物を回収、乾燥させ、n-ヘキサノール10wt%溶液とし0.2ミクロンフィルターに通した。これを溶液Dとする。

#### 【0038】

【実施例5】シリコン基板上に上記溶液Aをスピコー

ト法により塗布し、窒素バージしたオーブンで、70℃2時間、100℃2時間、160℃2時間、230℃2時間で熱処理し、これを接着性増強層とした。この上に溶液Bをスピンコート法により塗布し、90℃ホットプレート上で90秒間、窒素バージしたオーブンで、160℃2時間、230℃2時間熱処理し、下部クラッド層とした。さらにこの上に、溶液Cを最終的な厚みが10ミクロン程度となるようにスピンコート法により塗布し、90℃ホットプレート上で3分間熱し、溶媒を蒸着させ導波路パターンのあるフォトマスクを通し、高圧水銀灯の光を5分間照射した。さらにそののち、窒素バージしたオーブンで、160℃8時間熱処理し、埋め込み型導波路構造を得た。さらにこの上に溶液Dをスピンコート法により塗布し、90℃ホットプレート上で90秒、窒素バージしたオーブンで160℃2時間、230℃2時間で熱処理し、導波路デバイスを作製した。

【0039】

【実施例6】上述のようにして得た導波路をシリコン基

板のへき開により、端面を整え、単一モード光ファイバーからの光を端面結合法により導波路に伝搬させた。出射光を対物レンズを用い、CCDカメラに導入し、ビームの形状を解析すると単一モードであることが確認された。またカットバック法により導波路損失を示すと、0.2dB/cmであった。また1×8分岐導波路にては8分岐していることが確認された。

【0040】

【実施例7】市販のポリイミドフィルム上に実施例5と同様の手法で光導波路を形成し、フレキシブル導波路が得られることを確認した。ただし、ここでは溶液Aを用いなかった。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば従来の石英系導波路ではできない作製プロセスの簡単化、低コスト化、フレキシブル化が可能となり、従来のプラスチック系導波路ではできない単一モード性、1.3ミクロン帯の低損失化、高耐湿性化が可能となった。

